

? S PN=JP 10181225  
S1 1 PN=JP 10181225  
? T S1/7

1/7/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011528860 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1997-505341/199747

Thermal dye transfer sheet - in which dye contains pyrazolonemethine dye providing excellent colour reproducibility  
Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU ); TOPPAN PRINTING CO LTD (TOPP )

Inventor: ITO O; KURODA K; MORIMITSU T; MORISHIMA T

Number of Countries: 003 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 802065	A2	19971022	EP 97106170	A	19970415	199747	B
JP 10000864	A	19980106	JP 96341316	A	19961220	199811	
JP 10181223	A	19980707	JP 96343874	A	19961224	199837	
JP 10181225	A	19980707	JP 96343880	A	19961224	199837	
US 5916842	A	19990629	US 97839804	A	19970418	199932	
EP 802065	B1	20000628	EP 97106170	A	19970415	200035	
DE 69702366	E	20000803	DE 602366	A	19970415	200044	
			EP 97106170	A	19970415		

Priority Applications (No Type Date): JP 96343880 A 19961224; JP 9698722 A 19960419; JP 96341316 A 19961220; JP 96343874 A 19961224

Cited Patents: No-SR.Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 802065	A2	E	3 B41M-005/38	
			Designated States (Regional): DE	
JP 10000864	A	15	B41M-005/38	
JP 10181223	A	9	B41M-005/38	
JP 10181225	A	10	B41M-005/38	
US 5916842	A		B41M-005/035	
EP 802065	B1	E	B41M-005/38	
			Designated States (Regional): DE	
DE 69702366	E		B41M-005/38	Based on patent EP 802065

Abstract (Basic): EP 802065 A

A thermal dye transfer sheet used by a thermal dye transfer recording system has a dye layer provided on at least one side of a substrate where the dye layer contains a pyrazolonemethine type dye of formula (I); R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> = optionally substituted lower alkyl, optionally substituted lower alkenyl or optionally substituted aryl; and R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = optionally substituted lower alkyl, dialkylamino, -COOR<sub>5</sub> or -COR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, where R<sub>5</sub> = optionally substituted lower alkyl, optionally substituted lower alkenyl or optionally substituted aryl, and R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> = hydrogen, optionally substituted lower alkyl, optionally substituted lower alkenyl or optionally substituted aryl. The dye layer may further contain a pyrazoloneazo type dye or a quinophthalone type dye. Also, the dye layer may comprise layers provided on one side of the substrate, where at least one dye layer comprises (I) as a yellow dye and at least one of the other dye layers contains an indoaniline type cyan dye.

ADVANTAGE - The thermal dye transfer sheet has excellent thermal yellow colour dye transfer recording, forms an image having faithful

colour reproducibility of an original image and satisfactory fastness, and achieves satisfactory colouring (high sensitivity) and a high colouring density by a low heat energy. (I) does not cause catalytic fading when used in combination with an indoaniline type cyan dye.

Dwg.0/0

Derwent Class: E24; G05; P73; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/035; B41M-005/38

International Patent Class (Additional): B32B-027/00; C09B-025/00;

C09B-053/02; C09B-067/22; C09D-011/00

? LOGOFF

特開平10-181225

(43) 公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
 B41M 5/38  
 C09B 25/00  
 67/22

識別記号

F I		
B41M 5/26	101	K
C09B 25/00		D
67/22		F
B41M 5/26	101	L

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平8-343880

(22) 出願日 平成8年(1996)12月24日

(71) 出願人 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71) 出願人 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 森嶋 高志  
 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54) 【発明の名称】感熱転写シート

## (57) 【要約】

【課題】 感度、耐光性、保存性に優れた黄色色材層を有する感熱転写シートを供給する。

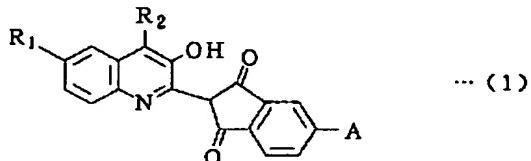
【解決手段】 基材の少なくとも一方の面に色材層を設けた感熱転写シートにおいて、前記色材層がキノフタロン系色素とピラゾロメチレン系色素とを含有することを特徴とする感熱転写シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも一方の面に色材層を設けた感熱転写シートを用いて、加熱手段によって色材層中の色素を被記録体に転写して記録を得る感熱転写記録方式に使用される感熱転写シートにおいて、前記色材層がキノフタロン系色素とピラゾロンメチレン系色素とを含有することを特徴とする感熱転写シート。

【請求項2】 キノフタロン系色素が下記一般式(1)で示される色素であることを特徴とする請求項1記載の感熱転写シート。

## 【化1】



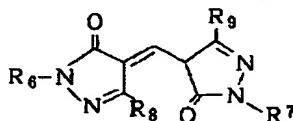
(R<sub>1</sub>は水素原子または低級アルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、または置換されていてもよいフェノキシ基を表し、Aは-COO R<sub>1</sub>基または-COON R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>基を表し、R<sub>3</sub>は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、独立に、水素原子、置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は同時に水素原子ではない。)

【請求項3】 前記一般式(1)において、R<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1から4のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子またはハロゲン原子を表し、Aは-COO R<sub>1</sub>基、または-COON R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>基を表し、R<sub>3</sub>は置換されていてもよい炭素数3から12のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、独立に、置換されていてもよい低級アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表すことを特徴とする請求項2記載の感熱転写シート。

【請求項4】 前記一般式(1)において、R<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1から4のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子または臭素原子を表し、Aは-COO R<sub>1</sub>基、または-COON R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>基を表し、R<sub>3</sub>は炭素数3から8のアルキル基または炭素数3から8のアルコキシアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は、独立に、低級アルキル基を表すことを特徴とする請求項2記載の感熱転写シート。

【請求項5】 ピラゾロンメチレン系色素が下記一般式(2)で示される色素であることを特徴とする請求項1乃至2に記載の感熱転写シート。

## 【化2】



(式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>8</sub>は、独立に、置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R<sub>7</sub>及びR<sub>9</sub>は、独立に、置換されていてもよい低級アルキル基、ジアルキルアミノ基、-COOY基、または-COONZW基を表し、Yは置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。)

【請求項6】 前記一般式(2)において、R<sub>6</sub>及びR<sub>8</sub>は、独立に、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、またはアラルキル基を表し、R<sub>7</sub>及びR<sub>9</sub>は、独立に、低級アルキル基または-COOY基を表し、Yは低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、またはアラルキル基で有ることを特徴とする請求項5記載の感熱転写シート。

【請求項7】 前記一般式(2)において、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>は、独立に、低級アルキル基、メチル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、またはベンジル基を表し、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>は、独立に、低級アルキル基、または-COOY基を表し、Yは低級アルキル基、メチル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、またはベンジル基であることを特徴とする請求項5記載の感熱転写シート。

【請求項8】 キノフタロン系色素が前記一般式(1)で示される色素であって、R<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1から4のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子または臭素原子を表し、Aは-COO R<sub>1</sub>基、または-COON R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>基を表し、R<sub>3</sub>は炭素数3から8のアルキル基、または炭素数3から8のアルコキシアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は、独立に、炭素数2から8のアルキル基を表す色素であり、ピラゾロンメチレン系色素が前記一般式(2)で示される色素であって、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、またはトルイル基を表し、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>は、独立に、メチル基、または-COOY基を表し、Yはエチル基、プロピル基、またはブチル基を表す色素であることを特徴とする請求項1記載の感熱転写シート。

【請求項9】 色材層にキノフタロン系色素とピラゾロン系色素が重量比で0.3:1~1:0.5の比率で含有されていることを特徴とする請求項1乃至8に記載の感熱転写シート。

【請求項10】 色材層のバインダー樹脂が、フェノキシ樹脂、ポリビニルチラール樹脂、塩酢ビ樹脂、AS

樹脂のいずれかで有ることを特徴とする請求項1乃至9に記載の感熱転写シート。

【請求項11】 感熱転写シートが、基材の一方の面に複数の色材層が面順次に設けられている感熱転写シートであって、一つの色材層にインドフェノール系色素が含有されており、他の少なくとも一つの色材層にキノフタロン系色素とピラゾロンメチレン系色素が含有されていることを特徴とする請求項1乃至10記載の感熱転写シート。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、いわゆる熱転写記録方式によるカラーハードコピーに使用される転写シートに関するものであり、特に昇華転写記録方式に使用される感熱転写シートに関する。

##### 【0002】

【從来の技術】 近年、ビデオ画像等の電気信号によるカラー画像をカラーハードコピーに変換するための技術が進歩しており、例えば、電子写真、インクジェット、感熱転写等の方式が検討されている。これらのなかでも、特に感熱転写方式は、装置の保守や操作の容易な点、装置の小型化の可能な点等から有利である。

【0003】 感熱転写方式には、基材上の色材層を加熱によって溶融させ、それを被記録材に転写する溶融転写方式と、色材層中の色素のみを被記録材に移行させるいわゆる昇華転写方式とが知られている。昇華転写方式は、移行する色素の量を加熱の程度で制御することができることから、濃度階調性の有る表現が可能であり、フルカラープリントをはじめ、精細な画像を得ることに適している。

【0004】 通常のカラープリントは、イエロー、マゼンタ、シアンの3原色によって表現され、昇華転写方式に用いられる転写シートも通常は、イエロー、マゼンタ、シアンの3色の色材層が基材上に面順次に配置されている。消費電力の低減や印画スピードの高速化を目指すには、より少ないエネルギーでより高濃度の出る材料が必要であり、またできあがった画像には光に対する耐性などの画像安定性が求められている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 より少ないエネルギーでより高濃度の画像を得るために、色材層、受像層の構成材料はもちろん、使用する色素についても、良好な性能を有するものが求められている。画像の保存安定性においても色素の持つ性能が重要である。しかるに、これまでには、高濃度と画像の保存安定性の両者を満足できる色素の組み合わせが十分には検討されていなかった。

【0006】 一般に高濃度が出る色素は保存性が低く、耐光性の良いものは感度が出ない傾向にある。また、濃度を出すひとつの手段として、色材層の色素の含有比率

を高めることが知られているが、その手段は往々にして色材層中での色素の再結晶を引き起こし、かえって濃度の低下を起こしてしまう。例えば、キノフタロン系の黄色色素は耐光性が極めて良好な色素であるが、分子吸光係数が小さく、かつ溶解性が低いことから高濃度を得ることができない。そのために、キノフタロン色素単独では昇華転写用のメディアとして十分な性能を得ることが困難である。ビリドン系黄色色素を配合使用することが特開昭63-71392号公報に記載されているが、ビリドン系色素との組み合わせは耐光性の点では十分な処方とは言えない。

【0007】 また、色素同士の組み合わせによっては、光退色が著しく進むキャタリティクフェード現象が知られており、特に黄色色素とシアン色素の組み合わせには注意を要する。この様に、昇華転写に用いられる感熱転写シートにおける黄色処方には耐光性と感度とを満足するものが無かった。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】 即ち本発明の要旨は、基材の少なくとも一方の面に色材層を設けた転写シートを用い、加熱手段によって色材層中の色素を被記録体に転写して記録を得る感熱転写記録方式に使用される感熱転写シートにおいて、前記色材層がキノフタロン系色素とピラゾロンメチレン系色素を含有することを特徴とする感熱転写シートに存する。

【0009】 本発明者らは、検討の結果、感熱転写記録方式に用いる転写シートの色材層に、キノフタロン系色素とピラゾロンメチレン系色素を含有させることにより、より高い黄色濃度が達成され、色材層中の色素の保存性が良好であり、かつより高い耐光性の感熱転写記録が可能になることを見出した。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】 本発明における感熱転写シートは、基材と、その少なくとも一方の面に設けられた色材層から構成されている。一般には基材の一方の面、通常は色材層の反対面に耐熱滑性層を設ける。基材としては、薄葉状フィルムが用いられ、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアラミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリスルホンフィルム、セロファン、トリアセテートフィルム、ポリプロピレンフィルムなどが挙げられる。中でもポリエチレンテレフタレートフィルムは、機械的強度、寸法安定性、耐熱性、価格などの面から好ましく、特に2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、これらの基材の厚さは、通常、1~30μm、好ましくは2~10μmである。

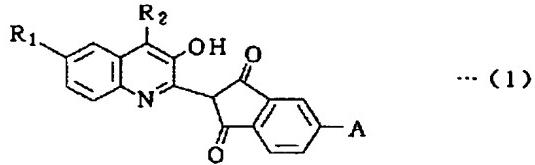
【0011】 基材には、色材層との接着性を向上させるために、ベースフィルムの表面にコロナ処理を行ったり、あるいはポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、

ポリビニルアルコール系樹脂、ウレタン樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂などによるアンカーコートを設けても良い。色材層は色素とバインダー樹脂とをその主要構成要素としており、本願においては色材層に少なくともキノフタロン系色素とピラゾロンメチレン系色素を含むことをその特徴としている。

【0012】キノフタロン系色素とピラゾロンメチル系色素は本発明の目的に合う限り、いずれの色素も用いることができ、各色素を複数配合して用いることも可能である。特に下記一般式（1）で示されるキノフタロン系色素と、下記一般式（2）で示されるピラゾロンメチル系色素の組み合わせがより好ましい。

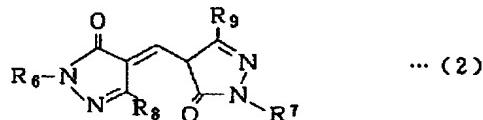
[0013]

【化3】



[0014]

【化4】



【0015】一般式(1)で示されるキノフタロン系色素の置換基において、低級とは炭素数1～8を意味する。好ましくは、R<sub>1</sub>は水素原子、または低級アルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、または置換されていても良いフェノキシ基を表し、Aは-COOR<sub>3</sub>基、または-CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基を表し、R<sub>3</sub>は置換されていても良いアルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、独立して、水素原子、置換されていても良い低級アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は同時に水素原子ではない。

【0016】より好ましくは、R<sub>1</sub>は水素原子、または炭素数1から4のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、またはハロゲン原子を表し、Aは-COO R<sub>1</sub>基、または-C(=O)NR<sub>4</sub> R<sub>5</sub>基を表し、R<sub>3</sub>は置換されていても良い炭素数3～12のアルキル基、または置換されていてもよいフェニル基を表し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、独立に、置換されていても良い低級アルキル基、または置換されていてもよいアリール基を表す。

【0017】さらに好ましくは、R<sub>1</sub>は水素原子、または炭素数1から4のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、または臭素原子を表し、Aは- $\text{COOR}_1$ 基、また

は-CONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>基を表し、R<sub>1</sub>は炭素数3～8のアルキル基、または総炭素数3から8のアルコキシアルキル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、独立に、低級アルキル基を表す。キノフタロン系色素の溶解度の低さは分子内に水酸基やカルボニル結合、芳香環を複数含むためで、例えば一般式(1)において、Aが水素原子であったり、R<sub>1</sub>が水素原子であったり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が同時に水素原子で有ると溶解度的にかなり不利になる。

【0018】尚、上記各置換基を、それぞれに溶解度的に見ると、好ましくは、R<sub>1</sub>はアルキル基で有り、R<sub>2</sub>は臭素原子であり、Aは-CO-NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基であり、-COOR<sub>1</sub>基に於けるR<sub>1</sub>は炭素数4以上のアルキル基、または総炭素数6以上のアルコキシアルキル基であって炭素数の大きい方が良く、-CO-NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>に於けるR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は炭素数2以上のアルキル基で有って、炭素数の大きい方が良い。R<sub>1</sub>がアルキル基であることは、溶解性の上では有利に働くが、合成上は、R<sub>1</sub>は水素の場合に比較して、多段階の合成経路を必要とするのでコスト的にはかなり不利である。

20 【0019】一般式(2)で示されるピラゾロンメチル系色素の置換基において、低級とは炭素数1～8を意味する。好ましくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、独立に、置換されてい

てもよい低級アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、独立に、置換されていてもよい低級アルキル基、ジアルキルアミノ基、-COOY基、または-CO<sub>n</sub>ZW基を表し、Yは置換されていても良い低級アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、

30 Z、Wは、独立に、水素原子、置換されていても良い低級アルキル基、置換されていてもよい低級アルケニル基、または置換されていてもよい低級アリール基を表す。

【0020】より好ましくは、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、独立に、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、またはアラルキル基を表し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は、独立に、低級アルキル基、または-COOY基を表し、Yは低級アルキル基、置換されていても良いフェニル基、またはアラルキル基を表す。さらに好ましくは、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、独立に

40 低級アルキル基、メチル基またはハロゲン原子で置換されていても良いフェニル基、またはベンジル基を表し、  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、独立に、低級アルキル基、または-COOY基を表し、Yは低級アルキル基、メチル基またはハロ  
ゲン原子で置換されていても良いフェニル基、またはベ  
ンジル基を表す。

【0021】最も好ましい組み合わせは、キノフタロン系色素が一般式(1)で表される色素の内、R<sub>1</sub>は水素原子、または炭素数1から4のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、または臭素原子を表し、Aは-COOR<sub>3</sub>基、または-COONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基を表し、R<sub>6</sub>は炭素数3か

ら8のアルキル基、または炭素数3から8のアルコキシエチル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、独立に、炭素数2から8のアルキル基を表す色素であり、ピラゾロンメチレン系色素が前記一般式(2)で示される色素の内、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、またはトルイル基を表し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はメチル基、一またはCOOY基を表し、Yはエチル基、プロピル基、またはブチル基を表す色素である組み合わせで有る。

【0022】本発明の一般式(1)で示されるキノフタロン系色素は、既に特開昭60-53565号公報、特開昭63-182193号公報等によって感熱転写に使用することが公知であるが、一般式(2)で示されるピラゾロンメチレン系色素は感熱転写に使用することは知られていない。本発明は、これらの色素の単独での特性を生かしつつ、配合によってより良い成果を得ようとするものである。

【0023】配合する利点としては、例えば色素のバインダー中の溶解度が向上する事を上げることができる。溶解性が高まれば保存性の向上や、転写濃度の向上が期待できる。これは溶解性にある程度の独立性が有るためと解釈されるが、構造の近しい物同士ではこの効果は期待できないとされ、どの色素の組み合わせが適当かは検討の結果で明らかになるものである。

【0024】本発明においては、キノフタロン系色素とピラゾロンメチレン系色素が重量比で0.3:1~1:0.5の比率で含有されることが好ましい。さらに好ましい比率は、色材層に一般式(1)記載のキノフタロン系色素と一般式(2)記載のピラゾロンメチレン系色素が重量比で0.3:1~1:0.5の比率で、更に好ましくは、0.5:1~1:0.6である。

【0025】これら配合比率は、それぞれ1種類の色素で対応する必要はなく、例えば一般式(1)及び(2)のそれに該当する色素をそれぞれ2種以上使用してもよい。色材層の色素以外の主成分はバインダー樹脂である。この場合のバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアラミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂およびアセチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースなどのようなセルロース系樹脂が例として挙げられる。色材層は、通常、色素とバインダー樹脂とを溶剤に溶解または分散させて得られるインクを基材に塗工乾燥することによって形成される。

【0026】インクに使用される溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；イソプロパノール、ブタノール、メチルセロソルブなどのアルコール系溶剤；ジオキサン、テトラヒド

ロフランなどのエーテル系溶剤；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。上記のインキの中には上記成分の他に、必要に応じて有機または無機の非昇華性粒子、分散剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、消泡剤、酸化防止剤、粘度調節剤などの添加剤を添加することが出来る。また、レーザー光を用いる昇華転写方式に用いるために赤外線吸収剤やカーボンブラックを添加することもできる。これらのインキを塗布して色材層を設ける方法に特に制限はないが、例えば、グラビアコーティング、リバースロールコーティング等を用いることができ、例えば、「印刷インキハンドブック」(印刷インキ工業連合会編集・発行、1978年)に記載の方法を参考にすることができる。塗布膜厚は乾燥膜厚で0.1~5μmが適当であり、より好ましくは、0.5~2μmである。塗布量としては、0.3~1.5g/m<sup>2</sup>である。

【0027】バインダー樹脂中の色素の比率が高い方が一般に転写感度や最高到達濃度が高く、色素の比率が低いと感度、到達濃度が低くなる。しかし、色素の比率が極端に高くなってくると、高温下、高湿度下、あるいは長期保存下で色素がバインダー中から析出していくことになり、転写画像に悪影響をもたらす。従って、感熱転写シートの保存安定性と転写性とのかねあいから、バインダーと色素の混合比は、重量比で、1:2~2:1の範囲が適当であり、より好ましくは、1:1.5~1.5:1の範囲である。

【0028】これらの点を考慮すれば、より色素との相溶性が高く、高い濃度で色素を含有しても問題の無いバインダー樹脂を用いることが好ましく、前述したバインダー樹脂の中でも、好ましくは、T<sub>g</sub>が50℃以上の、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩酢ビ樹脂、AS樹脂が良い。特に好ましくは、高い濃度が得られ易いことからフェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂である。

【0029】感熱転写シートの色材層とは反対の面に必要に応じて耐熱滑性層を設けても良い。耐熱滑性層としては特に制限は無いが、例えば紫外線硬化樹脂等の硬化樹脂を用いたものやT<sub>g</sub>の高い熱可塑性樹脂を用いたものが知られている。耐熱滑性層は、サーマルヘッドの熱に対する耐熱性の他に、サーマルヘッドに対する滑り性が必要とされることから、シリコーンオイルの様な滑剤が添加されていることが一般的である。

【0030】感熱転写記録を行うには、感熱転写シートの色材面と、基材の片面に受像層を設けた被記録材の受像面とを向かい合うように重ね合わせ、感熱転写シートの色材面とは反対側からライン型サーマルヘッド等の熱源を用いて、画像信号に応じた熱を加え、色材層中の色素を受像層に移行させるのが一般的である。その際、加えられる熱量に応じて、移行する色素量が変更出来るこ

とから、濃淡の表現が可能であり、精細な画像を得るこ

10  
20  
30  
40  
50

とが可能である。イエロー、マゼンタ、シアンの三色、または、黒を加えた4色について同様の操作を繰り返すことで、写真調の画像を得ることができる。

【0031】マゼンタの色材層には、マゼンタ色素として、アントラキノン系色素、イミダゾールアゾ色素、チアジアゾールアゾ系色素などを好適に用いることができる。シアンの色材層には、シアン色素として、アントラキノン系色素、チアゾールアゾ系色素、インドフェノール系色素が好適に用いられる。シアン色素としては、特開昭60-239289号公報、特開昭61-35994号公報、特開昭61-148269号公報などに記載されるインドフェノール系色素が最適であるが、この色素は黄色色素との併用で耐光性が悪くなる現象（キャタリティックフェード現象）を示すことがある。本願発明のキノフタロン系色素とピラゾロンメチン系色素との配合された色材層は、インドフェノール系色素を用いた色材層との併用しても耐光性の劣化を招かない点でも好ましい。

【0032】キノフタロン系色素が、インドフェノール系色素と併用されてもインドフェノール系色素の耐光性の低下をもたらさないことは、既に特開昭63-71393号公報で知られているが、キノフタロン系色素と一般式(2)で示されるピラゾロンメチン系色素との配合に置いても同様の効果が期待できる事が本発明の結果わかった。

【0033】色素を移行させるための熱源としては、ライン型サーマルヘッドが一般的であるが、レーザー光線を使用することも知られている。その際には、レーザー光を熱に変換するための、光熱変換材を使用する必要があり、赤外線吸収剤やカーボンブラックを感熱転写シートの色材層中、色材層と基材との間、あるいは色材層とは反対面に添加させることができることが知られている。

【0034】本発明の受像体は、基材の少なくとも一方の面に受像層が設けられている。基材は、合成紙、セルロース紙、キャストコート紙、フィルム、セルロース紙の両側に合成紙を貼り合わせた基材等が使用される。色材層との密着性が高い方が記録時の色素の転写が均一に行われることから、その表面は平滑であることが好ましく、できればベック平滑度で10000秒以上の基材を用いることが好ましい。この点から合成紙やフィルムを使用した基材が好ましい。

【0035】受像層は樹脂を主体とした層で、色素を受容して画像を形成する役目を持つ。樹脂としては色素の染まりやすい樹脂が好ましく。例えば、酢ビ树脂、塩酢ビ树脂、ポリエステル树脂、AS树脂、ポリビニルアセタール树脂等をあげることができる。これらは併用して用いることが可能である。ガラス転移点の低すぎる樹脂を使用すると画像が保存時にじんてしまうので、好ましくない。受像層として、ガラス転移点が35℃以上の受像層が好ましい。

【0036】受像層には樹脂の他に、必要に応じて添加剤を加えることができる。添加剤としては、樹脂を硬化させるためのイソシアネート等の硬化剤、熱転写時の色材層との融着防止の為に添加されるシリコーンなどの剥離剤、耐光性を上げるための紫外線吸収剤、耐候性向上の為の酸化防止剤等を挙げることができるがこの限りではない。

### 【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において特に明記しない限り、「%」、「部数」は重量換算で示す。

### 【0038】実施例1

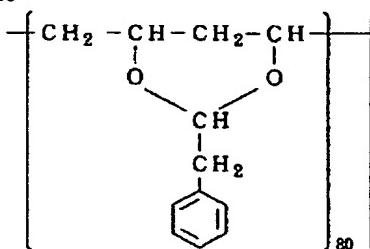
#### (a) 感熱転写シートの作製

色素1-1（一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は臭素原子、AはCONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>はプロピル基）50部、色素2-1（一般式(2)に於て、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>がフェニル基、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>がメチル基）50部、フェノキシ樹脂（商品名：PKHH、ユニオンカーバイド株式会社製）100部、メチルエチルケトン125部、およびトルエン450部、テトラハイドロフラン（THF）300部とを混合攪拌して得られたインクを6μmのポリエステルフィルムにバーコーターを用いて乾燥膜厚が1μmになるように塗工乾燥した。その背面にアクリル樹脂（商品名：BR-80、三菱レイヨン（株）製）10重量部、アミノ変性シリコーンオイル（商品名：KF393、信越化学（株）製）1重量部、およびトルエン89重量部を混合した液をバーコーターを用いて乾燥厚みが1μmになるように塗工乾燥し、耐熱層を設けた。

#### 【0039】(b) 受像体の作製

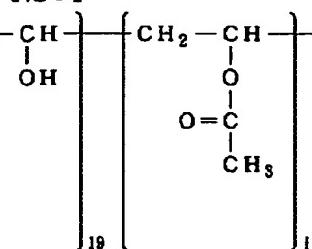
ポリビニルフェニルアセタール樹脂46部、塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール共重合樹脂（商品名：VAGD、ユニオンカーバイド社製）20部、シリコーンワニス（商品名：KR311、不揮発分60%、東芝シリコーン（株）製）30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（商品名：OP-10、日光ケミカルズ（株）製）6部、アミノ変性シリコーンオイル（商品名：KF393、信越化学工業（株）製）1部、ヘキサメチレンジイソシアネート系多官能イソシアネート化合物（商品名：マイテックNY-710A、固形分濃度75%、三菱化学（株）製）12部、メチルエチルケトン200部、トルエン200部を混合攪拌して得られた液を、厚み150μmのポリプロピレン製合成紙（商品名：ユボFPG150、王子油化合成紙（株）製）にワイヤーバーで塗布、乾燥し（乾燥膜厚約5μm）、さらにオープン中で80℃で12時間熱処理することにより受像体を作製した。上記のポリビニルフェニルアセタール樹脂はポリビニルアルコール（酸化度99モル%、重合度1700）をフェニルアセトアルデヒド

でアセタール化することにより得たものであり、下記式で示される構造であった。



## 【0040】

## 【化5】



## 【0041】(c) 印字記録

上記(a)の様にして作製された熱転写記録用シートの色材層面と、上記(b)の様にして作成された受像体の樹脂塗布面を重ね、5.6ドット/mmの発熱抵抗体密度を有する部分グレース型ラインサーマルヘッドを使用して、送り方向に6ライン(ドット)/mmで、16.6ms/ラインの速度で、印加電力0.20W/ドットで印字を行った。1ライン当たりのヘッドに印加する時間を12msにすることで濃色の印字を得た。

## 【0042】(d) 濃度、色の測定

上記(c)の様にして印字された印字物の濃度を反射濃度計(商品名:マクベスRD-920型、SP1分光感度特性を有するフィルター内蔵、マクベス社製)で測定した。その結果、濃度は1.9であった。

## 【0043】(e) 耐光性試験1

上記(c)の様にして印字された転写物の濃色のサンプルを、キセノンランプを用いた耐光性試験機(商品名:アトラスCI35Aウェザオメータ 株式会社東洋精機製作所製)を用いて、3.5kw/m<sup>2</sup>の照度で、72時間耐光性試験を行い。試験前の印字物と試験後のそれを、JIS Z-8722に準拠する光学系を有する色差計(商品名:分光色差計SZ-Σ80、日本電色工業(株)製)を用いて、C光源、視野角2度で測定した。そのCIELAB色差は、6.0と小さかった。

## 【0044】(f) 耐光性試験2

下記構造式で示されるインドフェノール系色素を60部使用する以外は、(a)と同様にして作成した感熱転写シートを用い、(b)で作成した受像体に、(c)の条

件で記録を行いシアン色の印字を得た。そのシアン色の上に、(a)の熱転写記録シートを用いて(c)の印字を行い緑色の印字を得た。それを(e)と同じ条件で耐光性の試験を行を行い、試験前の印字物と試験後のそれを、(c)で用いたのと同じ色差計で、同条件で測定した。そのCIELAB色差は、12.0と小さかった。なお、シアン色単独での耐光性を同じ条件で測定した結果は、CIELAB色差は、8.0と小さかった。

## 【0045】

## 【化6】



## 【0046】(g) 保存性試験

(a)で得られた熱転写シートを40℃、相対湿度80%の環境下に1週間保管した後、(c)の印字試験を行い、保存前後の濃度の変化を測定し、%で表示した。その結果は-5%でほとんど変化しなかった。

## 【0047】実施例2~7

実施例1で使用した色素の組合せの代わりに、下記の表-1に示した色素の組合せで用いた他は、実施例1と同様に試験を行い、その結果を表-2に示した。いずれも、高濃度でかつ耐光性は良好であった。

## 【0048】

## 【表1】

表-1

	キノフタロン系色素	ピラゾロンメチル系色素
実施例1	色素1-1 50部	色素2-1 50部
実施例2	色素1-2 40部	色素2-2 60部
実施例3	色素1-3 40部	色素2-3 50部
実施例4	色素1-4 30部	色素2-4 60部
実施例5	色素1-5 45部	色素2-5 45部
実施例6	色素1-6 20部	色素2-6 35部
実施例7	色素1-7 30部	色素2-7 40部
	色素1-8 35部	
	色素1-9 35部	

【0049】色素1-2は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は臭素原子、AはCOOR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>は2-エチルヘキシル基である。色素1-3は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>はイソプロピル基、R<sub>2</sub>は水素原子、AはCONR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>はブチル基である。色素1-4は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は水素原子、AはCOOR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>はオクチル基である。色素1-5は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は臭素原子、AはCOOR<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>はブトキシエチル基である。色素1-6は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は水素原子、AはCONR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>はブチル基である。色素1-7は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は臭素原子、AはCOOR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>はブチル基である。色素1-8は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は臭素原子、AはCONR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>はエチル基、R<sub>8</sub>はブチル基である。色素1-9は、一般式(1)に於いて、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は臭素原子、AはCOOR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>はヘキシル基である。

【0050】色素2-2は、一般式(2)に於いて、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>はオートリル基、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はメチル基である。色素2-3は、一般式(2)に於いて、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はメチル基である。色素2-4は、一般式(2)に於いて、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>はプロピル基、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はメチル基である。色素2-5は、一般式(2)に於いて、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>はフェニル基、R<sub>8</sub>はメチル基、R<sub>9</sub>はエトキシカルボニル基である。色素2-6は、一般式(2)に於いて、R<sub>6</sub>はフェニル基、R<sub>7</sub>はオートリル基、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はメチル基である。色素2-7は、一般式(2)に於いて、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>はフェニル基、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はブトキシカルボニル基である。

#### 【0051】実施例8~10

実施例1で色材層のバンダーとして用いたフェノキシ樹脂(商品名:PKHH、ユニオンカーバイド株式会社製)の代わりに、以下の樹脂を用いた他は同様にし、実施例1の耐光性試験を除いた試験を行った。その結果を

表-2にまとめた。

【0052】実施例8 ポリビニルブチラール樹脂(商品名:BX-1、積水化学株式会社製)

実施例9 塩酢ビ樹脂(商品名:VYHD、ユニオンカーバイド株式会社製)

20 実施例10 AS樹脂(商品名:セビアン-N020、ダイセル化学工業株式会社製)

#### 【0053】比較例1

色素1-1を90部、色素2-1を0部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。色材層の塗工液は色素の溶解性不足から不均一系になったため、溶剂量を1.5に增量して塗工を行った。乾燥された色材層は不透明であり、顕微鏡で観察すると色素1-1と思われる結晶が多数析出していた。濃度は、1.4と低い結果となった。この結果から、色素1-1で色材層中の色素含有量を上げて濃度向上を図ることが困難と判明した。単色の耐光性は色差が5.0、緑の混色の結果は12.0と満足な結果であった。その結果を表-2に示した。

#### 【0054】比較例2

色素1-1を50部、色素2-1を0部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。乾燥された色材層は透明であった。顕微鏡で観察しても色素1-1と思われる結晶は無かった。濃度は、1.2と低い結果となった。耐光性は良好な結果が得られた。比較例1及び2から、キノフタロン系色素単独で高濃度と保存性を両立することは困難である。その結果を表-2に示した。

#### 【0055】比較例3

色素1-1を0部、色素2-1を100部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。濃度は、1.9となった。耐光性については単色の色差が7.0、緑の混色の結果は16.0と十分な結果を示した。保存性は-20%となり不十分であった。これは顕微鏡で色材層を観察した所、色素2-1と思われる結晶が多数見られたことから、色素2-1の溶解性不足によるものと思われる。その結果を表-2に示した。

#### 【0056】比較例4

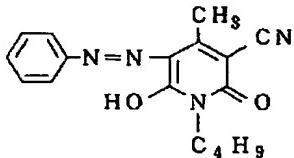
色素1-1を0部、色素2-1を60部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。濃度は、1.5となりた。耐光性については単色の色差が7.0、緑の混色の結果は16.0と十分な結果を示した。保存性は-5%となり十分であった。比較例3及び4から、ピラゾロンメチル系色素单独で高濃度と保存性を両立することは困難である。その結果を表-2に示した。

#### 【0057】比較例5

色素1-1を50部、下記構造式で示されるピリドン系色素を50部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。濃度は、1.9と良い結果となった。単色の耐光性は色差が16.0、緑の混色の結果は30.0と不十分な結果が得られた。これは単独の耐光性の不足の他に、キャタリティックフェード現象による緑色での耐光性の不良化の結果と考えられる。その結果を表-2に示した。

#### 【0058】

#### 【化7】

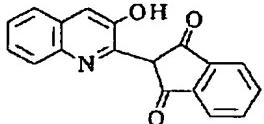


#### 【0059】比較例6

一般式(1)において、R<sub>1</sub>は水素原子、R<sub>2</sub>は水素原子、Aが水素原子である下記構造式で示されるキノフタロン系色素を50部、比較例5で用いたピリドン系色素5を50部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。濃度は、1.5と低い結果が得られた。単色の耐光性は色差が16.0、緑の混色の結果は30.0と不十分な結果となった。これは単独の耐光性の不足の他に、キャタリティックフェード現象による緑色での耐光性の不良化の結果と考えられる。保存性は-15%であった。その結果を表-2に示した。

#### 【0060】

#### 【化8】

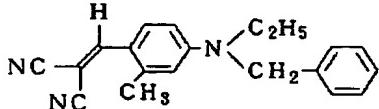


#### 【0061】比較例7

色素1-2を50部、下記構造式で示されるスチリル系色素を50部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。濃度は、2.3と高い結果が得られた。単色の耐光性は色差が20.0、緑の混色の結果は45.0と不満足な結果となった。これは単独の耐光性の不足の他に、キャタリティックフェード現象による緑色での耐光性の不良化の結果と考えられる。保存性は-5%であった。その結果を表-2に示した。

#### 【0062】

#### 【化9】



#### 【0063】比較例8

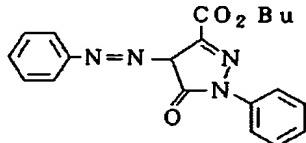
色素2-1を50部、比較例5で使用されたピリドン系色素を50部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。濃度は、1.5と低い結果が得られた。単色の耐光性は色差が12.0、緑の混色の結果は24.0と不満足な結果となった。これは単独の耐光性の不足の他に、キャタリティックフェード現象による緑色での耐光性の不良化の結果と考えられる。保存性は-5%であった。その結果を表-2に示した。

#### 【0064】比較例9

色素1-2を50部、下記構造式で示されるピラゾロンアゾ系色素を50部用いた他は、実施例1と同様にして試験を行なった。濃度は、1.9と高い結果が得られた。単色の耐光性は色差が15.0、緑の混色の結果は30.0と不満足な結果となった。これは単独の耐光性の不足の他に、キャタリティックフェード現象による緑色での耐光性の不良化の結果と考えられる。保存性は-5%であった。その結果を表-2に示した。

#### 【0065】

#### 【化10】



#### 【0066】

#### 【表2】

表-2

	濃度	耐光(黄色)	耐光(緑)	保存性
実施例 1	1. 9	6. 0	13. 0	- 5%
実施例 2	1. 9	6. 5	14. 0	- 5%
実施例 3	1. 7	6. 0	13. 0	- 5%
実施例 4	1. 7	7. 0	15. 0	- 10%
実施例 5	1. 6	6. 0	13. 0	- 5%
実施例 6	1. 9	5. 5	13. 0	- 5%
実施例 7	1. 7	5. 5	13. 0	- 5%
実施例 8	1. 9	未実施	未実施	- 5%
実施例 9	1. 8	未実施	未実施	- 5%
実施例 10	1. 7	未実施	未実施	- 5%
比較例 1	1. 4	5. 0	12. 0	- 30%
比較例 2	1. 2	4. 5	11. 0	- 5%
比較例 3	1. 9	7. 0	17. 0	- 20%
比較例 4	1. 5	7. 0	17. 0	- 5%
比較例 5	1. 9	16. 0	30. 0	- 5%
比較例 6	1. 5	16. 0	30. 0	- 15%
比較例 7	2. 3	20. 0	45. 0	- 5%
比較例 8	2. 0	12. 0	24. 0	- 5%
比較例 9	1. 9	15. 0	30. 0	- 5%

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、感度、耐光性、保存性

に優れた黄色色材層を有する感熱転写シートを供給する  
ことができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.